液体空気の精溜塔に就て⁽¹⁾

(昭和15年9月26日 京都地方講演會に於て講演)

正員 末澤 慶忠⁽²⁾

1. 緒 言

石油の蒸溜、アルコールの精製、液体空気よりの窒素の分離等蒸溜なる操作を連続的に行ふ精溜塔の段数算出法には既に Sorel, Hausbrand, McCabe & Thiele その他諸氏の方法がある。これ等は何れも石油蒸溜装置に見る様な比較的簡單なる機構の塔に就てのもので Linde や Claude の窒素酸素製造装置に見るが如き高压常圧の両塔を備へた所謂複式分離塔に就ては殆ど取扱はれてゐない⁽³⁾、否取扱はれてゐても公表されてゐない。

筆者は斯る塔に、設計上最も廣く使用され且便利とされてゐる McCabe & Thiele の方法⁽⁴⁾を擴張してその段数決定法を示し、更に塔に出入する諸量の相互關係並にそれ等各量の比と濃度との關係を明らかにした。

2. 記号の説明

本文では第1図に示す Linde 式精溜塔に就て論ずることとし、同図並に第2図を参照して下記の記号を設ける。

x = 液の窒素濃度 (モル分率)

y = 蒸気の窒素濃度 (モル分率)

F_1 = 単位時間に対する高压塔への液体空気供給量 (モル数)

$W_1 = F_2$ = 単位時間に対する常圧塔への回收液供給量 (モル数)

O = 高压塔における単位時間當り還流量 (モル数)

$P_1 = O'$ = 常圧塔における単位時間當り噴流量 (モル数)

P_2 = 単位時間に対する窒素 (製品) のモル数

W_2 = 単位時間に対する酸素 (製品) のモル数

$V_m, V_n = m, n$ 段より上昇する単位時間當り蒸気量 (モル数)

第1図 リンデ式精溜塔

第2図 棚における液と蒸気

$O_m, O_n = m, n$ 段より溢流する単位時間當り液量 (モル数)

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= O/P_1, & s_1 &= F_1/P_1, & t_1 &= W_1/P_1 \\ r_2 &= O'/P_2 = P_1/P_2, & s_2 &= F_2/P_2 = W_1/P_2, & t_2 &= W_2/P_2 \end{aligned} \right\} \dots (1)$$

尚、 x, y には必要に應じ $p_1, p_2 \dots$ の添字を附す、例へば x_{p1} は P_1 液の窒素濃度を示すものとする。

3. 精溜方程式と段数の決定

所要の純度の窒素、酸素を得るに必要な棚の段数を決定するには、任意の濃度の液とそれと平衡にある蒸気の濃度との關係並に任意の段より上昇する蒸気の濃度と一つ上段より溢流する液の濃度との關係が夫々知らなければならない。前者は実験的に既知のものであり⁽⁵⁾、後者は塔における物質の收支關係と適當なる假定とより次の如く求まる。然る時は McCabe & Thiele の階段曲線を描くことにより所要の段数を決定することが出来る (第4図5図参照)。

(1) 高压塔の精溜方程式

(i) 濃縮線 第1図に於て F_1 供給段より上部即ち濃縮部における第 n 段目に就き考へれば、同段以下における物質の收支關係より次式を得る。即ち

$$V_n = O_{n+1} + F_1 - W_1 \dots (2)$$

この内窒素に就ては

$$y_n V_n = x_{n+1} O_{n+1} + x_{f1} F_1 - x_{w1} W_1$$

依て兩式より

$$y_n = O_{n+1}(x_{n+1} - x_{w1}) / V_n + F_1(x_{f1} - x_{w1}) / V_n + x_{w1} \dots (3)$$

上式は高压塔濃縮部に於て任意の段より上昇する蒸気の濃

(1) On the Rectifying Column of Liquid Air. (2) Yoshitada SUEZAWA, Member. The Kyoto Imperial University. 京都帝國大學.
(3) 僅かに C. Boe の熱平衡より論じた研究がある。V.D.I., 78, 19, (1934-5-12), 578. (4) W. L. McCabe & E. W. Thiele, Industrial and Engineering Chemistry, 17, (1925), 605.

(5) B. F. Dodge & A. K. Dunbar, J. Amer. Chem. Soc., 49, (1927), 591. 第4, 5図の平衡曲線はこの關係を示す、又同点線は段能率を考へ入れたるものを示す。

度 y_n と一つ上段より溢流する液の濃度 x_{n+1} との関係と與へる。即ち高圧塔の濃縮線の方程式に他ならない。然しこのまゝの形で実際に利用することは出来ない。そこで各段より上昇する蒸気量が相等しいと云ふ仮定⁽⁶⁾を設けると、即ち

$$V_{n-1} = V_n = V_{n+1} = \dots = P_1 + O \quad (4)$$

なる関係が成立するとせば式 (2) より各段より溢流する流量も亦互に相等しくなる。即ち

$$O_{n-1} = O_n = O_{n+1} = \dots = O \quad (4a)$$

今、これ等の関係を式 (3) に代入すれば

$$y_n = O(x_{n+1} - x_{w1}) / (P_1 + O) + F_1(x_{f1} - x_{w1}) / (P_1 + O) + x_{w1}$$

更に式 (1) の関係を用ふれば

$$y_n = r_1(x_{n+1} - x_{w1}) / (1 + r_1) + s_1(x_{f1} - x_{w1}) / (1 + r_1) + x_{w1}$$

$$\text{或は } y_n = A_1 x_{n+1} + B_1$$

$$\text{但し } A_1 = r_1 / (1 + r_1)$$

$$B_1 = \{s_1 x_{f1} - (s_1 - 1)x_{w1}\} / (1 + r_1)$$

$$\left. \begin{aligned} & \dots \dots \dots (5) \end{aligned} \right\}$$

上式は高圧塔の濃縮線の方程式にして、直線を示す。

(ii) 回収線 次に F_1 供給段より下部即ち回収部における第 m 段目に就き考へれば、同段以下における物質の収支関係より

$$O_{m-1} = V_m + W_1 \quad (6)$$

この内室素に就ては

$$x_{m-1} O_{m-1} = y_m V_m + x_{w1} W_1$$

依て両式より

$$y_m = O_{m-1}(x_{m-1} - x_{w1}) / V_m + x_{w1} \quad (7)$$

この場合にも前と同様に仮定を設ければ、即ち

$$O_{m-1} = O_m = O_{m+1} = \dots = O + \beta_1 F_1 \quad (8)$$

なる関係が成立するとせば、式 (6) より

$$V_{m-1} = V_m = V_{m+1} = \dots = O + \beta_1 F_1 - W_1 \quad (8a)$$

を得る。但し β_1 は F_1 1 モルをそれが塔に入り来る状態より F_1 供給段における沸点の蒸気にするまでの熱量をその分子蒸発熱を以て除した数であり、それぞれの場合に対し次の値をとる。

(a) F_1 がその段の沸点に等しい温度の飽和液にて入り来る時は $\beta_1 = 1$ で、普通はこの値をとる。

(b) F_1 がその段の沸点に等しい温度の湿り飽和蒸気にて入り来る時は $1 > \beta_1 > 0$ で湿り度に等しい。

(c) F_1 がその段の沸点よりも低い温度の所謂非飽和液にて入り来る時は $\beta_1 > 1$ である⁽⁷⁾。

(d) $\beta_1 = 0$ 或は $\beta_1 < 0$ の場合は實際上考へる必要がない。そこで式 (8), (8a) を式 (7) に入れれば

$$y_m = (O + \beta_1 F_1)(x_{m-1} - x_{w1}) / (O + \beta_1 F_1 - W_1) + x_{w1}$$

更に式 (1) の関係を用ふれば

$$y_m = (r_1 + \beta_1 s_1)(x_{m-1} - x_{w1}) / (r_1 + \beta_1 s_1 - t_1) + x_{w1}$$

$$\text{或は } y_m = C_1 x_{m-1} - (C_1 - 1)x_{w1}$$

$$\text{但し } C_1 = (r_1 + \beta_1 s_1) / (r_1 + \beta_1 s_1 - t_1) \quad (9)$$

⁽⁶⁾ 各欄段に就て、その段の温度に対する分子蒸発熱が互に相等しくない限りこの仮定は成立しない故、厳密には夫々相異なるものとして取扱はねばならぬ。これに就ては次の機会に詳述することとし、こゝではその様な場合分子蒸発熱が温度で濃度の比として表はされ得ることより精溜方程式は一般に n 次式となり、濃縮回収両線は夫々曲線となることが推察されることを附言して置く。⁽⁷⁾ 以上により明らかなる如く x_{f1} なる記号は (a) 又は (c) の場合以外に用ふることは適當でないが、便宜上何れの場合にもこれを用ふ。

上式は高圧塔の回収線の方程式にして、直線を示す。

(2) 常圧塔の精溜方程式

(i) 濃縮線 高圧塔におけると同様第 n 段目に就き考へれば

$$V_n = O_{n+1} + F_2 - W_2$$

$$\text{又 } y_n V_n = x_{n+1} O_{n+1} + x_{f2} F_2 - y_{w2} W_2$$

依て両式より

$$y_n = O_{n+1}(x_{n+1} - y_{w2}) / V_n + F_2(x_{f2} - y_{w2}) / V_n + y_{w2}$$

こゝに於て

$$V_{n-1} = V_n = V_{n+1} = \dots = P_2 - (1 - \alpha_2) P_1 \quad (10)$$

$$O_{n-1} = O_n = O_{n+1} = \dots = \alpha_2 O' = \alpha_2 P_1$$

なる仮定を設ければ

$$y_n = \alpha_2 P_1(x_{n+1} - y_{w2}) / \{P_2 - (1 - \alpha_2) P_1\} + F_2(x_{f2} - y_{w2}) / \{P_2 - (1 - \alpha_2) P_1\} + y_{w2}$$

但し α_2 は前述の β_1 と同様な意味を持つ係数にして、 x_{f2} に就ては脚註 (7) と同様なことが云へる。

そこで式 (1) の関係を用ひて上式を整理すれば

$$y_n = A_2 x_{n+1} + B_2$$

$$\text{但し } A_2 = \alpha_2 r_2 / \{1 - (1 - \alpha_2) r_2\}$$

$$B_2 = \{s_2 x_{f2} - (r_2 + s_2 - 1)y_{w2}\} / \{1 - (1 - \alpha_2) r_2\} \quad (11)$$

上式は常圧塔の濃縮線の方程式にして、直線を示す。

(ii) 回収線 この部分に対しても第 m 段目に就き考へることに依り

$$V_m = O_{m-1} - W_2$$

$$\text{又 } y_m V_m = x_{m-1} O_{m-1} - y_{w2} W_2$$

依て両式より

$$y_m = O_{m-1}(x_{m-1} - y_{w2}) / V_m + y_{w2}$$

$$\text{更に } O_{m-1} = O_m = O_{m+1} = \dots = \alpha_2 P_1 + \beta_2 F_2$$

$$V_{m-1} = V_m = V_{m+1} = \dots = \alpha_2 P_1 + \beta_2 F_2 - W_2 \quad (12)$$

なる仮定を設け式 (1) の関係を用ふれば

$$y_m = C_2 x_{m-1} - (C_2 - 1)y_{w2} \quad (13)$$

$$\text{但し } C_2 = (\alpha_2 r_2 + \beta_2 s_2) / (\alpha_2 r_2 + \beta_2 s_2 - t_2)$$

を得る。上式は常圧塔の回収線の方程式にして、直線を示す。但し β_2 は β_1 や α_2 と同様の意味を持つ。

4. 塔に出入する諸量の相互関係

上に求めたる精溜方程式 (5), (9), (11), (13), の性質を論ずるには塔に出入する諸量換言すれば処理量の相互関係並にそれ等各量比の関係を知つて置く必要がある。そこで先づ塔における諸量の収支を考へれば

$$\text{高圧塔にては } F_1 = P_1 + W_1 \quad (14)$$

$$\text{常圧塔にては } F_2 + O' = P_2 + W_2 \quad (15)$$

$$\text{塔全体としては } F_1 = P_2 + W_2 \quad (16)$$

なる関係を得る。次に式 (14), (15) と式 (1) とより

$$s_1 = 1 + t_1 \quad (17)$$

$$s_2 + r_2 = 1 + t_2 \quad (18)$$

なる関係を導き得るが、更に

$$\frac{W_1}{P_1} = \frac{F_2}{P_1} = \frac{F_2}{P_2} \cdot \frac{P_2}{P_1}$$

より $t_1 = s_2/r_2$ (19)
を得る。

5. 精溜方程式の吟味

(1) 濃縮、回収両直線の交点

(i) 高压塔 x, y -直角座標における両直線の交点の座標は式 (5), (9) を聯立させることにより次の如く求まる。即ち

$$\left. \begin{aligned} x &= (B_1 + D_1)/(C_1 - A_1) \\ y &= (A_1 D_1 + B_1 C_1)/(C_1 - A_1) \end{aligned} \right\} \text{.....(20)}$$

但し $D_1 = (C_1 - 1)x_{w1}$

(ii) 常圧塔 式 (11), (13) を聯立させることにより交点の座標は下の如くなる。即ち

$$\left. \begin{aligned} x &= (B_2 + D_2)/(C_2 - A_2) \\ y &= (A_2 D_2 + B_2 C_2)/(C_2 - A_2) \end{aligned} \right\} \text{.....(21)}$$

但し $D_2 = (C_2 - 1)y_{w2}$

第3図 常圧塔濃縮線

(2) 濃縮、回収両直線と対角線

($x=y$) との交点

(i) 高压塔

(a) 濃縮線と対角線との交点

式 (5) にて $x_{n+1} = y_n$ と置けば

$$x = y = B_1/(1 - A_1) = s_1 x_{f1} - (s_1 - 1)x_{w1}$$

これに式 (17) の関係を代入すれば

$$x = y = s_1 x_{f1} - t_1 x_{w1} \text{.....(22)}$$

然るに式 (14) を窒素に就き考へることに依り

$$x_{p1} P_1 = x_{f1} F_1 - x_{w1} W_1$$

$$\therefore x_{p1} = x_{f1} F_1 / P_1 - x_{w1} W_1 / P_1$$

$$\text{或は } x_{p1} = s_1 x_{f1} - t_1 x_{w1} \text{.....(14)}_a$$

依て式 (22), (14)_a より

$$x = y = x_{p1} \text{.....(22)}_a$$

を得る。即ち高压塔の濃縮線は対角線と一点 (x_{p1}, x_{p1}) にて交る。

(b) 回収線と対角線との交点

式 (9) にて $x_{m-1} = y_m$ と置けば

$$x = y = x_{w1}$$

即ち、高压塔の回収線は対角線と一点 (x_{w1}, x_{w1}) にて交る。

(ii) 常圧塔

(a) 濃縮線と対角線との交点

式 (11) にて $x_{n+1} = \bar{x}_{p1}$ と置けば

$$y_n = A_2 \bar{x}_{p1} + B_2$$

$$= \{ \alpha_2 r_2 \bar{x}_{p1} + s_2 x_{f2} - (r_2 + s_2 - 1)y_{w2} \} / \{ 1 - (1 - \alpha_2)r_2 \}$$

これに式 (18) の関係を入れると

$$y_n = (\alpha_2 r_2 \bar{x}_{p1} + s_2 x_{f2} - t_2 y_{w2}) / \{ 1 - (1 - \alpha_2)r_2 \} \text{.....(23)}$$

然るに式 (15) を窒素に就き考へることにより

$$x_{f2} F_2 + x_{p1} O' = y_{p2} P_2 + y_{w2} W_2$$

$$\therefore x_{f2} F_2 / P_2 + x_{p1} O' / P_2 = y_{p2} + y_{w2} W_2 / P_2$$

$$\text{或は } s_2 x_{f2} + r_2 x_{p1} = y_{p2} + t_2 y_{w2} \text{.....(15)}_a$$

依て式 (23), (15)_a より

$$y_n = (y_{p2} - r_2 x_{p1} + \alpha_2 r_2 \bar{x}_{p1}) / \{ 1 - (1 - \alpha_2)r_2 \}$$

$$= \{ y_{p2} - (1 - \alpha_2)r_2 \bar{y}_{p1} \} / \{ 1 - (1 - \alpha_2)r_2 \} \text{.....(24)}$$

さて α_2 の値の如何を問はず常に

$$y_n = y_{p2}$$

なるためには式 (24) より明らかなる如く

$$\bar{y}_{p1} = y_{p2}$$

でなければならぬ。特に P_1 がその一部に蒸気を伴はざる場合には

$$\bar{x}_{p1} = \bar{y}_{p1} = x_{p1} = y_{p2}$$

であらねばならぬ。換言すれば常圧塔に入り来る噴流液の濃度が常に窒素製品の純度に等しくなる様に運轉操作されねばならない (このことは正に石油蒸溜装置に於て製品の一部が部分凝縮器にて凝縮液化され製品と同一濃度の液となつて還流されることに相當する)。而してかく操作される場合には常圧塔の濃縮線は対角線と一点 (y_{p2}, y_{p2}) にて交る。

尚、 $\alpha_2 = 1$ なる場合には常に

$$y_n = y_{p2}$$

となり x_{p1} に無関係となる。併し乍ら x_{p1} は當然下の範囲にあらねばならない。即ち

$$y_{p2} \geq x_{p1} > x_{p2}$$

第5図 常圧塔の段数決定図

(8) 一般に $x_{p1} = \alpha_2 \bar{x}_{p1} + (1 - \alpha_2)y_{p1}$ と置くことが出来る。即ち $0 < \alpha_2 < 1$ なる時は $\bar{x}_{p1} < y_{p1}$ にして蒸気濃度が液濃度より高い (然しこの差は實際上無視し得る程小さいのが普通である)。又 $\alpha_2 \geq 1$ なる所謂非飽和液又は飽和液の時は x_{p1} も y_{p1} も共に同じものにして x_{p1} に等しい。

かるべきを示すもので、 $x_{p1}=x_{p2}^*$ なる時は無限の段数を要し所期の目的を達し得ない。

(b) 回収線と対角線との交点

式 (13) にて $x_{m-1}=y_m$ と置けば

$$x=y=y_{w2}$$

即ち、常圧塔の回収線は対角線と一点 (y_{w2} , y_{w2}) で交る。

以上の結果を高圧、常圧夫々の塔に就き図示すれば第4図並に第5図となる。依て夫々の図に就き McCabe & Thiele の階段曲線を画くことにより所要の段数を各々求め得る。

6. 特別な場合の精溜方程式

最も簡単なる場合として

$$\alpha_2=\beta_1=\beta_2=1$$

なる場合を考へると、各精溜方程式は夫々次の如く簡単となる⁽⁹⁾。即ち

(1) 高圧塔の濃縮線

$$\left. \begin{aligned} y_n &= A_1 x_{n+1} + B_1 \\ \text{但し} \quad A_1 &= r_1 / (1 + r_1) \\ B_1 &= \{s_1 x_{f1} - (s_1 - 1) x_{w1}\} / (1 + r_1) \\ &= (s_1 x_{f1} - t_1 x_{w1}) / (1 + r_1) \end{aligned} \right\} \dots (5)_a$$

(2) 高圧塔の回収線

$$\left. \begin{aligned} y_m &= C_1 x_{m-1} - (C_1 - 1) x_{w1} \\ \text{但し} \quad C_1 &= (r_1 + s_1) / (r_1 + s_1 - t_1) \\ &= (r_1 + s_1) / (1 + r_1) \end{aligned} \right\} \dots (9)_a$$

(3) 常圧塔の濃縮線

$$\left. \begin{aligned} y_n &= A_2 x_{n+1} + B_2 \\ \text{但し} \quad A_2 &= r_2 \\ B_2 &= s_2 x_{f2} - (r_2 + s_2 - 1) y_{w2} \\ &= s_2 x_{f2} - t_2 y_{w2} \end{aligned} \right\} \dots (11)_a$$

(4) 常圧塔の回収線

$$\left. \begin{aligned} y_m &= C_2 x_{m-1} - (C_2 - 1) y_{w2} \\ \text{但し} \quad C_2 &= (r_2 + s_2) / (r_2 + s_2 - t_2) \\ &= r_2 + s_2 \end{aligned} \right\} \dots (13)_a$$

而して式 (20), (21) にて與へられる夫々の交点の x 座標は

$$x = x_{f1} \dots (20)_a$$

$$x = x_{f2} \dots (21)_a$$

となる。これは各塔における濃縮、回収両直線が夫々各塔の原料供給段に於て交ることを示す、即ち原料供給段の位置を指示するものである。

7. 塔に出入する諸量の比と濃度との関係

実際に上述の精溜方程式を使用するには所要の製品純度に

対して塔に出入する諸量の比の適切な数値を決定する必要があるが、それは濃度の函数として表はされることより求まる。先づ式 (17) と式 (14)_a とより s_1 , t_1 を、次に式 (18), (19) と式 (15)_a とより r_2 , s_2 , t_2 を夫々次の如く求め得る。

$$\left. \begin{aligned} s_1 &= (x_{p1} - x_{w1}) / (x_{f1} - x_{w1}) \\ t_1 &= (x_{p1} - x_{f1}) / (x_{f1} - x_{w1}) \\ r_2 &= (x_{f1} - x_{w1})(y_{p2} - y_{w2}) / (x_{f1} - y_{w2})(x_{p1} - x_{w1}) \dots (25) \\ s_2 &= (x_{p1} - x_{f1})(y_{p2} - y_{w2}) / (x_{f1} - y_{w2})(x_{p1} - x_{w1}) \\ t_2 &= (y_{p2} - x_{f1}) / (x_{f1} - y_{w2}) \end{aligned} \right\}$$

上式は又段数の既に定まれる即ち既存の塔に於て製品純度を多少変更せんとするが如き場合、その操作関係を明示するが故斯様な場合にも亦利用さるべきである。

さて上式中 t_2 のみは一般に x_{p1} や $x_{w1}=x_{f2}$ に無関係に定まる。即ち適当なる段数の塔においては、両製品の量比は原料並に両製品の濃度のみにより定まり、常圧塔噴流液の濃度や高圧塔底部に溜れる液の濃度には左右されない。又 r_1 は直接に上記諸濃度のみの函数としては表はし得ない。これは塔の構造、殊に蒸発管の傳熱面の大きさや運轉操作の模様により自ら定まるものにして、適切な値をとる様設計操作されることが肝要である。

8. 結 言

以上により Linde 式液体空気精溜塔の段数決定法を明らかにし得たが、同時に塔に出入する諸量の相互関係並にそれ等各量の比と濃度との関係換言すれば操作関係をも明示することが出来た。従て又この様な方法により Claude 式精溜塔その他類似のものを論ずることが出来る。

然し上記所論に於ては取扱を簡単にするため空気を窒素酸素の2成分よりなる理想的混合体と考へ、約 0.933% のアルゴンを始め水素、ネオン、ヘリウム、クリプトン、クセノン等の稀有ガスの共存を無視した。従て厳密には少くともアルゴンの影響を考慮すべきである⁽¹⁰⁾。又塔の保冷装置が完全で塔内外の熱交換が無く塔内での必要な傳熱や擴散等は総て完全であるとした。即ち理想的な塔に就ての所論であつた。従て實際の設計に當つてはこれ等を総て考慮して換言すれば適切な値の段能率を用ひて所要段数を決定することが肝要である。

摺筆に當り、数年前本文に着手せし頃(東京石川島造船所在勤中)種々御高教下さつた東京工大内田俊一先生に深く感謝申上げると共に今回小閑を得て整理発表するに當り種々御高配下さつた教室の菅原菅雄先生に厚く御礼申上げたい。

(昭和 15 年 11 月 2 日受付)

⁽⁹⁾ この際式 (17)―(19) の関係を利用する。 ⁽¹⁰⁾ アルゴンの沸点は約 -185.9°C で酸素より約 3°C 低い、従てこのものは常圧塔底部近くの一部に集積する筈であるからこれを取り出し更に処理すればよい。尚、H. Hausen は熱平衡より窒素、酸素、アルゴンの3成分系に就き研究してゐる。Forschung, 6, 1, (1935-1), 9. この文献はアルゴンを特に分離せんとする様な場合に役立つ。